

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-207712

(43)Date of publication of application : 12.09.1987

(51)Int.Cl. C01B 33/152  
C12C 11/00

(21)Application number : 61-047647 (71)Applicant : FUJI DEBUISON KAGAKU KK  
KIRIN BREWERY CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1986 (72)Inventor : OKAMURA KATSUTOSHI  
EZAKI YASUO  
MATSUZAWA KOICHI  
ASANO KATSUMIKO

(54) HYDROUS SILICA GEL FOR STABILIZING BEER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled hydrous silica gel generating no turbidity during storage of beer even for a long period exerting no influence on other characteristics of beer by regulating the specific surface area, pore volume, mean pore size, water content, and pH, controlled to respective specified range.  
CONSTITUTION: The hydrous silica gel for stabilizing beer has 630W720m<sup>2</sup>/g specific surface area, 0.9W1.6mi/g pore volume, 50W120Å mean pore size, and 7W25wt% (basing on the weight of the wet material) water content, having further 6.0W8.0pH in the state of 5% aq. suspension. By using the silica gel, colloidal components contained in the beer such as proteins, polyphenol, etc., are adsorbed and removed effectively without impairing the race, flavor, frothiness, etc., of the beer. As the result, superior beer causing no turbidity due to coldness or permanent turbidity even if it is stored for a long period is obtd.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

# ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平3-27483

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)4月16日

C 01 B 33/154  
C 12 C 11/00

6570-4C  
8828-4B

発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ビールの安定化処理用含水シリカゲル

⑯ 特 願 昭61-47847

⑰ 公 開 昭62-207712

⑱ 出 願 昭61(1986)3月5日

⑲ 昭62(1987)9月12日

⑳ 発 明 者 岡 村 勝 利 愛知県名古屋守山区上志段味字白鳥954番地の1  
㉑ 発 明 者 江 崎 康 夫 愛知県春日井市中央台3丁目1番2号  
㉒ 発 明 者 松 沢 幸 一 埼玉県富士見市鶴瀬西3丁目15番20号  
㉓ 発 明 者 浅 野 克 彦 群馬県高崎市片岡町3丁目14番19号  
㉔ 出 願 人 富士デヴィソン化学株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地  
㉕ 出 願 人 麒麟麦酒株式会社 東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号  
㉖ 代 理 人 弁理士 足 立 勉  
㉗ 審 査 官 足 立 法 也

1

2

## ㉘ 特許請求の範囲

1 ビールの安定化処理に使用する比表面積530  
～720 ml/g、細孔容積0.9～1.5 ml/g、平均細  
孔径50～120 Å及び含水量7～25重量% (湿量基  
準)で、且つ、5%水懸濁液とした場合pHが6.0  
～8.0であることを特徴とする微細なビールの安  
定化処理用含水シリカゲル。

## ㉙ 発明の詳細な説明

### 【産業上利用分野】

本発明はビールの混濁安定性を改善するための  
ビールの安定化処理用含水シリカゲルに関するも  
のであり、詳しくは、例えば罐(缶或いは樽)詰  
されたビールが長期保存された場合でも、濁りが  
発生することのない良質なビールを提供するた  
めの濾過助材としての含水シリカゲルに関するもの  
である。

### 【従来技術とその問題点】

ビールは大麦(の麦芽)及びホップを主原料と  
する発酵製品であるが、淡色ビールの場合、その  
こはく色で輝きのある透明な外観も大きな商品特  
性の一つとなっている。しかし、ビールの安定性が  
不十分な場合は、罐(缶或いは樽)詰後長期保存  
された場合や、飲用に供しようとして冷された時

に混濁を生じ製品価値が損なわれるという問題が  
ある。

この混濁には、ビールを0℃近くに冷却した時  
に生じ、20℃に加温すると再び溶解する寒冷混  
濁、また、ビールを20℃に加温しても、もはや溶  
解しない永久(または酸化)混濁、更に、ビール  
が凍結したり、凍結に近い温度(～5℃)で保管  
された場合に発生する凍結混濁がある。このう  
ち、ビールの製品価値を左右するものは寒冷混濁  
と永久混濁であり、これらの混濁はビール成分の  
変化によつておこるもので、ある種の蛋白質やポ  
リフェノール等のコロイド成分が会合して発生す  
るものである。また、この傾向はポリフェノール  
が酸化されると蛋白質との親和性が増すことか  
ら、ビール保存期間が長くなる程、濁りの程度が  
強くなる。これらの蛋白質やポリフェノール等の  
コロイド成分は原料の大麦やホップに由来するも  
のでビールに普遍的な成分であり、ビールである  
限りこの問題がある。

そこで、ビールの混濁を防止するには、これら  
の混濁原因となるコロイド成分をビール中から減  
らすことが必要であるが、従来、かかる目的のた  
め、例えば、パバインやタンニン酸、PVFP

3

(PolyVinylPolyPyrrolidone) やシリカゲル等の混濁防止(安定化処理)剤にてビールを処理する方法が一般に採用されていた。なかでも、シリカゲルはビールの香味や泡その他の品質への影響が少ないので広く使用されている。

例えば、英国特許第938153号では、比表面積200~400 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.6~1.2 $\text{ml}/\text{g}$ 、細孔径60~150 $\text{\AA}$ 、5%水懸濁液 $\text{pH}$ 4.5~7.0を有する酸処理されたシリカセロゲル、更に英国特許第98175号では比表面積200~600 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.5~1.5 $\text{ml}/\text{g}$ 、細孔径40~180 $\text{\AA}$ 、5%水懸濁液 $\text{pH}$ 4.0~8.0を有する酸処理されたシリカセロゲルのビール清澄時での使用を開示している。また、英国特許第1279250号では、比表面積700~1200 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.7 $\text{ml}/\text{g}$ 以上、平均細孔径25~80 $\text{\AA}$ のシリカセロゲルのビール清澄時での使用を開示しており、英国特許第1215928号では、比表面積700 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔径30~120 $\text{\AA}$ 、5%水懸濁液 $\text{pH}$ 1.5~2.0を有するシリカヒドロゲルのビール清澄時での使用を開示している。しかしながら、上述のような公知のシリカセロゲル又はシリカヒドロゲルの場合には、ある程度の効果は得られるものの、未だ十分に満足できるものとは言えなかった。要するに、シリカゲルの場合、その製造条件により種々の物性値の異なるものが得られるが、これをビールの安定化処理に適用する場合には、その基本原理は、

- 1 表面シラノール基による混濁原因コロイド成分の一つである蛋白質(或いはそれとポリフェノールの会合物)の選択的吸着除去、
- 2 細孔構造及び細孔径分布に基づく、ゲルバミエーションの機構による混濁形成原因物質の選択的補足除去、によるものであるので、ビール処理に適したシリカゲルの各物性値を細かく選択する必要がある。

#### 【発明の課題と解決手段】

本発明者等は上記実情に鑑み、ビールの安定化処理に適したシリカゲルにつき種々、検討した結果、ある特定範囲内に制御された比表面積、細孔容積、平均細孔径及び含水、更に、 $\text{pH}$ を有するシリカゲルを用いた場合、ビールの蛋白質安定化処理に最も適し、しかも、ビールの風味、香味、泡などのビール本来の特性も損なわれないことを見出し本発明を完成した。

(2)

特公平3-27483

4

以下、本発明を詳細に説明するに、本発明の含水シリカゲルは、比表面積830~720 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは550~650 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.9~1.5 $\text{ml}/\text{g}$ 、好ましくは1.0~1.4 $\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔径50~120 $\text{\AA}$ 、好ましくは60~100 $\text{\AA}$ 、含水量7~25重量%、好ましくは8~13重量%(重量基準)であり、しかも、5%水懸濁液とした場合の $\text{pH}$ が6.0~8.0を有する微細な含水シリカゲルである。

すなわち、本発明は、緻密に制御された比表面積、細孔容積、平均細孔径、含水量及び $\text{pH}$ を有する特定の物性値の含水シリカゲルであり、これを用いることにより、ビールの風味、香味、泡などのビール特性を損なうことなく、ビール中に含有される蛋白質やポリフェノール等のコロイド成分を効率的に吸着除去することができ、その結果、たとえ長期保存した場合でも、寒冷混濁及び永久混濁の発生しない良好なビールを得ることができるのである。このような効果は本発明のシリカゲルを用いることによる特有の効果であり、上述の公知のシリカセロゲルやシリカヒドロゲルの場合に比較して著しく優れたものであるが、もし、本発明で特定する各物性値がその範囲外であるときには、期待するレベルの効果は得られない。

本発明で特定する「含水シリカゲル」と公知の「シリカセロゲル」又は「シリカヒドロゲル」とはその構成において明確に異なるものである。この点に関しては、詳しくは、[RALPH K. ILLER "THE CHEMISTRY OF SILICA" A

Wiley-Interscience Publication]を参照すれば明らかであるが、これらの物性的区分を簡単に説明する。一般的に湿式製造法によるシリカゲルは、1~100 $\mu\text{m}$ の非多孔性非晶質なシリカコロイド粒子が互いにシロキサン結合によつて結合した三次元網目構造より成っているものであり、単位重量を構成するシリカコロイド粒子個々の表面積の総和が比表面積であり、これらシリカコロイド粒子の三次元網目により取囲まれた空間が細孔容積である。例えば、シリカゲルがケイ酸ナトリウム水溶液と硫酸より調製される場合、ケイ酸ナトリウムの加水分解によりモノケイ酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ が生成し、更に、モノケイ酸の脱水縮合によりコロイド次元のポリケイ酸粒子が形成され液状物質、いわゆるシリカゾルとなる。この際、コロイド粒子の大きさは、 $\text{SiO}_2$ 濃度、塩濃度及び $\text{pH}$ 等によ

5

り影響を受ける。シリカゾル中の個々のコロイド粒子は、その後、凝集して三次元網目構造を形成し、遂に、シリカゾルは流動性を失い、ゼラチン状のかたまりとなる。この状態のものを「シリカヒドロゲル」と呼び、包含するケイ酸ナトリウムと硫酸より生成する硫酸ナトリウムを水洗処理等により除去すれば初期シリカヒドロゾルに依存する量の水と二酸化ケイ素及び他の微量成分より成り、一般製法では、約70%の水分と約30%の二酸化ケイ素より成っている。かくの如き、「シリカヒドロゲル」を脱水したものが「シリカキセロゲル」である。シリカヒドロゲルの特徴は、コロイド粒子三次元網目構造の空間（すなわち細孔容積）が、完全に水により満ちた状態で乾燥による脱水の進行に伴って、その空間、すなわち、細孔容積が、収縮（減少）していく事である。この現象はシリカヒドロゲル中のコロイド粒子の結合が強固なものではない為、水の蒸発の際の気液界面での表面張力に基づく収縮力によりコロイド粒子の充填状態が変化する為に生じるものである。シリカヒドロゲルの細孔容積 $[V_p]$ は次式により示される。

$$V_p = \frac{W_{H_2O}}{100 - W_{H_2O}} [\text{ml/g}]$$

( $W_{H_2O}$ :シリカヒドロゲルの湿量基準含水量 $[Wt\%]$ )

第1図は、上式に基づく、脱水時の含水量と細孔容積の関係を示すグラフであるが、シリカヒドロゲルは一定の含水量まで脱水されれば、もはや、コロイド粒子の充填状態は一定に固定され細孔容積は変化しなくなり、（もはや第1図のようなグラフは成立しなくなる）この時点でシリカキセロゲル構造が形成される。BARBYによれば、Gタイプキセロゲル（比表面積 $\approx 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $\approx 1.0 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ ）の場合、含水量50%付近で、Sタイプキセロゲル（比表面積 $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $\approx 0.4 \text{ ml/g}$ ）の場合、含水量29%付近でキセロゲル構造が形成されるとしている。(D. BARBY "CHARACTERIZATION OF POWDER SURFACE" P - 376 ~ 378, ACADEMIC PRESS参照)

また、表面積を細孔容積と同様、シリカヒドロゲルからシリカキセロゲル構造が形成されるまで減少する。これは、コロイド粒子表面上で細孔内

(3)

特公平3-27483

6

水分を媒体とした低分子量ケイ酸の溶解及び析出が生じ、表面形状が変化する為であり、更には、脱水時の収縮力によりコロイド粒子の三次元的充填状態が変化する為であるが、この表面積減少の度合は、脱水時の温度、時間、固等により影響を受ける。従つて、脱水時にシリカヒドロゲルの平均細孔径も変化する。すなわち、平均細孔径 $[dap]$ は次式より算出されるが、

$$dap = \frac{40000 \times V_p}{A_s} [\text{\AA}]$$

( $A_s$ :比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$ )

脱水時の細孔容積の大きな減少に比べて、比表面積の減少は極めて小さい。平均細孔径は、シリカキセロゲル構造が形成されるまで徐々に減少する。例えば、シリカヒドロゲルの比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ でほぼ一定であるとする、含水量が70%から40%まで減少した場合、水で満ちている細孔容積は、 $2.3 \text{ ml/g}$ から $0.67 \text{ ml/g}$ まで減少し、平均細孔径は、 $184 \text{\AA}$ から $54 \text{\AA}$ まで減少する事になる。

すなわち、「シリカヒドロゲル」と「シリカキセロゲル」の区別は「シリカヒドロゲル」とは、脱水の過程で細孔容積、比表面積ともに減少し、常に細孔内が水で満ちた構造的に不安定な状態を言い、「シリカキセロゲル」とは、完全脱水により強固なコロイド粒子三次元網目構造（シリカキセロゲル構造）が形成され、再水和、再脱水によつても細孔容積、及び比表面積ともに変化の少ない、構造的に安定な状態を言う。そして、本発明の「含水シリカゲル」とは「シリカヒドロゲル」が脱水される過程において、もはや、細孔容積の減少が生じなくなつた状態、すなわち、強固なコロイド粒子三次元網目構造（シリカキセロゲル構造）が形成され、なお且つ、含水している状態から「シリカキセロゲル」に至る手前の含水状態のシリカゲルまでを言う。要するに、本発明の含水シリカゲルはシリカキセロゲルの構造をもつた含水状態のシリカゲルである。このように、シリカゲルは微妙に構造物性が異なるものであるが、本発明の場合には、上記の特性値を有する含水シリカゲルのみが選択的に優れた効果を発揮するものである。

本発明の含水シリカゲルは吸着容量の観点から表面積、物質拡散の観点から細孔径及び細孔容積

7

を厳密に制御する為シリカヒドロゲルからシリカセロゲルに脱水していく過程に於いて含水率を7~20wt%に制御することを特徴としているが、シリカヒドロゲル等の含水物質において、微生物が付着すると、その微生物が増殖成長することが懸念され、ビールへ添加した場合、ビールを汚染する可能性がある。一般に、含水物質において、微生物の増殖成長の可能性を表わす指標として、AW値(Activity of Water)が知られており、微生物には増殖可能な固有のAW値の範囲があるが、その下限値以下であれば他の因子が最適であつても増殖することはできない。例えば、大腸菌ではAW下限値は0.96であり、酵母ではAW下限値は0.88であり、カビではAW下限値は0.80であることが知られている。シリカゲルの場合、例えば含水率が60wt%ではAW値は0.97以上であり、40wt%ではAW値は0.86であり、20wt%ではAW値は0.63である。従つて、この微生物固有のAW下限以下にシリカゲルの含水率を抑える事により微生物の増殖を阻止する事ができるのである。一方、この微生物の繁殖を抑える別の方法としてシリカゲルを極端に低く保つことが知られているが、ビールとこのような低pHシリカゲルが接触した際、酸性物質が溶出しビールの風味が損なわれるという欠点を持っているので実用的ではない。本発明の含水シリカゲルは含水率が7~20%であり、AW値は0.62以下であることより、ビール処理に於いて微生物によるビールの汚染を生じることなく、また、pHによる風和の劣下を起こすことなく極めて優れた効果を発揮するものである。本発明の特定の物性値を有する含水シリカゲルは、シリカ業界において公知の方法により調製する事ができる。すなわち、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等のケイ酸アルカリ金属塩及び、ケイ酸アンモニウム等のケイ酸アルカリ水溶液と硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、又は、酢酸等の有機酸の水溶液を均一に混合する事によつて生成するシリカゾルを、沈澱物が形成されない条件下でゲル化し、シリカヒドロゲルとした後、水可溶性塩を水洗にて除去し、必要とあれば、熟成を行った後、加熱空気又は、加熱水蒸気等により所定の含水量まで脱水した後、粉砕による粒度調整を行うか、あるいは、逆に、粉砕による粒度調整の後、脱水を行うか、あるいは、脱

(4)

特公平3-27483

8

水と粒度調整を同時に行う事により調製する事ができる。脱水の方法としては、オープン乾燥、バンド乾燥、ロータリーキルン乾燥、高周波乾燥等のいずれか又は、他の公知の方法を用いる事ができ、又、粉砕の方法としては、ロールミル、ボールミル、ハンマーミル、自由粉砕機、ジェットミル等のいずれか、又は他の公知の方法を用いる事ができ、更には、粉砕と脱水を同時に行う方法としては、上述粉砕法と加熱空気又は、加熱水蒸気を組み合せた方法等又は、他の公知の方法を用いる事ができる。但し、含水シリカゲル粒子個々の均一性を考慮するならば、粉砕と脱水を同時に行う方が好適である。

なお、シリカヒドロゲルから生成塩等の水可溶物を水洗処理により除去するに際しては、pH 6~8の不純物を含まない清浄な水を使用することが重要であり、これによつて本発明の含水シリカゲルは、5%水懸濁液とした場合のpHが8.0~8.8となるので、水可溶物(昭和58年8月27日官報(号外特第14号)告示食品添加物の成分規格、二酸化ケイ素、純度試験(1)水可溶物の項参照)は、25mg以下とビール処理に極めて好適なものとする事ができる。すなわち、ビール処理に使用されるシリカゲルのpHは極端に低い場合、例えばpH 2~3又は、極端に高い場合例えば、pH 9~10の場合、ビール中にそれに相当する酸成分又は、アルカリ成分がシリカゲルより溶出する事を意味し、ビール独特の風味を損うという問題を生ずる。微細化された含水シリカゲルの粒子径分布範囲に関しては、ビールとの接触時間、更には、含水シリカゲルとビールの分離方法により適時、最適な粒子径に調整すればよいが、好ましくは、1~100 $\mu$ mである。

本発明では球状シリカゲルを得るための操作法は公知法に従つて実施することができる。例えば、特公昭48-13834では、ケイ酸アルカリ水溶液と酸溶液の混合によつて生じたシリカゾルを気相媒体、例えば、空気中に分散放出し、飛ばしようにゲル化し、球状シリカゲルを製造する事が開示されている。更に特公昭28-4113では、ケイ酸アルカリ水溶液と酸溶液の混合によつて生じたシリカゾルを疎水性有機溶媒中に懸濁させる事により球状シリカゲルを製法する事が開示されている。かかる製造法による微小球状シリカヒドロゲ

(5)

特公平3-27483

9

10

ルの場合、水洗処理による生成塩の除去の後、スプレードライ又は、流動床乾燥等のいずれか、又は他の公知の方法で微粉砕する事なく、所定の含水量まで脱水し、含水シリカゲルとする事ができる。

本発明の含水シリカゲルは以上の如き、公知の方法により製造する事ができ、そのいずれの方法でもよいが、最終的に上記で規定した比表面積、細孔容積、平均細孔径、含水量及び、pHを有する含水シリカゲルとすることが必要である。

一方、ビールの一般的な製造方法は次の通りである。

- ① 粉砕した麦芽を湯と共に糖化槽に入れ、温度を45〜55℃から順次75〜80℃迄上げながら2〜3時間かけて、麦芽中の澱粉を麦芽糖等の糖分やデキストリンに分解させる。
- ② 糖化を終了したもろみを濾過し、清澄な麦汁にし、もろみ中のエキスをとりだす。
- ③ 濾過麦汁にホップを添加し、約1〜2時間煮沸する。
- ④ 熱麦汁を沈澱槽に移し、熱凝固物を除去した後5〜10℃に冷やす。
- ⑤ 冷えた麦汁に酵母を添加し、酸素を供給し酵母の増殖をうながす。
- ⑥ 10℃前後の温度で、約1週間醗酵させる（主醗酵）。
- ⑦ 0〜10℃程度の低温度で1〜2ヶ月貯蔵タンクで後醗酵・熟成させる。
- ⑧ ケイソウ土等で濾過した後、燻（缶或いは樽）詰する。

本発明である含水シリカゲルを使用するには、上述の⑦から⑧の間でビールと接触処理させるが、この操作は例えば、貯蔵タンク中のビールに対して含水シリカゲルを添加するか、もしくは濾過工程中でビール中にボダイフィードさせる。この過程でビール中の混濁原因コロイド成分が、含

水シリカゲルにより吸着除去されるのである。なお、当然のことながら、接触処理後の含水シリカゲルはフィルターにより完全にビールから分離され、最終製品には残留しない。

- 5 通常、含水シリカゲルの使用量はビール1ℓ当たり、0.3〜1gである。また、含水シリカゲルとビールとの接触時間は例えば、濾過工程で使用する場合は5〜30分程度である。この際の温度は通常、+5〜+2℃程度である。

#### 10 【効果】

このような接触処理により得られるビールは極めて安定性が良好であり、長期保存した場合でも、ビールの混濁が発生しない高品質のものである。また、ビール自体のその他の特性には全く影響がないので好ましい。

#### 15 【実施例など】

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に制約されるものではない。

#### 20 実施例1比較例1〜5及び参考例1

##### 【含水シリカゲルの調製】

ケイ酸ナトリウム水溶液〔SiO<sub>2</sub>20.0wt%〕と12規定硫酸とを強力せん断力を有する混合機中に一定量、投入し、過剰酸濃度1.0規定の均一なシリカゾルを調製し、次いで、該シリカゾルを室温で2時間、放置して十分な重合を行なわせゲル化し、均一透明な塊状シリカヒドロゲルを得、更にこのシリカヒドロゲルを第1表に示す洗浄液で水洗することにより、可溶性塩の除去及び熟成を行な

30 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

第 1 表

No.	洗浄液	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔 径(Å)	含水量 (wt%)	pH	平均粒径 (μm)
実1	水道水pH=7.5	579	0.97	67	7.3	7.7	11.0
比1	硫酸水pH=5.5	789	0.50	25	29.3	6.2	13.5
// 2	硫酸水pH=3.0	888	—	—	64.9	4.5	14.3

No.	洗浄液	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ )	平均細孔 径( $\text{\AA}$ )	含水量 (wt%)	pH	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
# 3	水道水pH=7.5	517	1.12	87	29.0	7.7	13.3
# 4	同上	529	0.89	67	33.4	7.8	12.2
# 5	アンモニア水pH=8.5	244	1.75	287	21.9	8.7	12.5

なお、本発明における含水シリカゲルの各物性値は下記のようにして求めた値である。

① 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ):

試料をメタノールに浸漬し、細孔内水分をメタノールに置換した後、180℃でオープン乾燥し、簡便窒素吸着法（迅速表面積測定装置SA-1000 柴田科学器工業㈱）により決定した。

② 細孔容積 ( $\text{ml}/\text{g}$ ):

試料をメタノールに浸漬し、細孔内水分をメタノールに置換した後、180℃でオープン乾燥し、窒素吸着法（R.W.Cranston, F.A.Inkley: Adv. m.Catalysis 9 143(1957) 参照）により窒素相対圧0.931において決定した。

③ 平均細孔径 ( $\text{\AA}$ ): 次式により決定した。

平均細孔径 [dnp]

$$= \frac{40000 \times \text{細孔容積} [\text{Vol}] [\text{\AA}]}{\text{比表面積} [\text{As}]}$$

(As: 比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ])

④ 含水量 (Wt%):

試料を180℃でオープン乾燥した後、次式により決定した。

$$W \text{ H}_2\text{O} = \frac{W1 - W2}{W2} \times 100$$

[Wt% Wet Base]

W1: 乾燥前の重量

W2: 乾燥後の重量

⑤ pH:

イオン交換水100ccに5gの試料を懸濁し、10分間攪拌後、pH電極により決定した。

⑥ 平均粒子径:

コールターカウンター法により求めた。電解液中の懸濁微粒子がアパチャー（細孔）を通過する際に生じる電気抵抗値変化より粒子径を測定する方法。(COULTER COUNTER MODEL TAIL COULTER ELECTRONICS, INC.)

⑦ ビールの安定化処理

工場主酵終了直後の若ビールを、貯蔵タンクで-1℃まで降温しながら1ヶ月貯蔵した後、このビールをケイソウ土濾過する際に、上記で調製した各々の含水シリカゲルを、ビール1ℓに対し0.5gの割合で加えて安定化処理を施した。このビールを瓶詰めし、安定性テストを実施したところ第2表に示す結果を得た。

なお、シリカゲルで処理した場合の他、参考のため、精製ハバイン2.5mg/ℓ（蛋白分解活性500~600PU/ℓ）で処理した（貯蔵タンクで添加）場合の結果も参考列として併記する。

第 2 表

分析項目	No.	実1	比1	比2	比3	比4	比5	参考例1
当日濁度 (EBCf, u.)		0.43	0.43	0.41	0.42	0.43	0.42	0.41
50℃、2週間保存後濁度 (EBCf, u.)		0.44	0.47	0.45	0.44	0.47	0.46	0.50
50℃、2週間保存後寒冷混濁 (EBCf, u.)		3.5	10.9	5.9	4.5	5.6	5.4	4.5
全窒素 ( $\text{mg}/100\text{g}$ )		55.0	56.7	56.6	56.7	56.8	56.5	55.6
ポリフェノール ( $\text{mg}/\ell$ )		137	140	137	135	138	136	139
色度 (EBCu.)		7.2	7.5	7.5	7.4	7.2	7.5	7.5
泡立ち (ml)		83	79	68	84	80	69	69

分析項目	No.	実1	比1	比2	比3	比4	比5	参考例1
泡持ち	(秒)	177	179	147	170	196	149	122
ビール香味		参考例1 と同等	同左	同左	同左	同左	同左	—

なお、ビールの安定性テストは下記に示す方法に従って実施した。

① 当日濁度：

処理後瓶詰めした当日のビールを20℃の温度で濁度をヘイズメーターにより測定した。

② 50℃ 2週間保存濁度：

処理後瓶詰めしたビールを50℃の恒温槽に入れ、2週間保存して劣化を促進させた後、温度を20℃としてビールの濁度をヘイズメーターにより測定した。尚、50℃で2週間保存した場合の劣化度は概ね20℃で6ヶ月保存した場合に相当する。

③ 50℃ 2週間保存後寒冷混濁：

上記50℃保存後ビールを、更に0℃の恒温水槽に入れ、24時間寒冷混濁を析出させた後、0℃で濁度をヘイズメーターにより測定した。

【注】①～③の濁度単位(EBCf.u.)と肉眼で見た濁りの状態は次の関係にある。

0～1 EBCf.u.	清澄
0～2	ごく僅かにぼやつとした濁りがわかる。
2～4	軽く濁りがある。
4～8	濁っている。
8以上	濁りが著しい。

④ 全窒素：

キエルダール法により、ビール中のタンパク質を加水分解して窒素分を測定した。

⑤ ポリフェノール：

EBC法にしたがって測定した。

⑥ 色度：

⑦ 泡立ち：

8℃のビールをグラス上3cmの高さからグラスに注ぎ泡がグラス上端まで育成した時の泡量(ml)をグラスの目盛りにより読みとった。

⑧ 泡持ち：

⑦で育成した泡が消失し、ビール液面がみえる迄の時間を測定した(秒)。

⑨ ビール香味：

含水シリカゲルで処理した試験ビールと対照ビール(精製パビンで処理)を新鮮時および保存後ペアーテストまたはトライアングルテストで比較試験した。

実施例2、比較例6～8及び参考例2

実施例1と同様に、一定の貯蔵期間を経たビールをケイソウ土濾過する際に、実施例1で用いた含水シリカゲル、市販のシリカヒドロゲル、シリカセロゲルをビール1ℓに対して0.5gの割合で加えて安定化処理を施した場合のビールの安定性テスト結果を第3表に示す。なお、実施例1と同様に精製パビン2.5mg/ℓ(蛋白分解活性500～600PU/ℓ)で処理(貯蔵タンクで添加)した場合の結果も参考例として併記する。なお第3表中のA社品、B社品、C社品の物性値は第3a表の通りである。

第 3 表

No.	実2	比6(シリカヒドロゲルA社品)	比7(シリカヒドロゲルB社品)	比8(シリカセロゲルC社品)	参考例2(精製パビン)
当日濁度 (EBCf.u.)	0.39	0.40	0.42	0.44	0.41
50℃、2週間保存後濁度 (EBCf.u.)	0.45	0.47	0.48	0.47	0.48
50℃、2週間保存後寒冷混濁(EBCf.u.)	2.27	3.78	6.60	6.71	3.61
全窒素 (mg/100g)	55.5	54.5	55.2	55.3	56.1



No.	実2	比6(シリカ ヒドロゲル A社品)	比7(シリカ ヒドロゲル B社品)	比8(シリカ キセロゲル C社品)	参考例2 (精製パ パイン)
ポリフェノール (mg/l)	141	144	147	144	149
色度 (EBCu.)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.5
泡立ち (ml)	74	68	71	80	56
泡持ち (秒)	170	181	164	164	123
ビール香味	参考例2 と同等	同左	同左	同左	—

第 3a 表

	A社品	B社品	C社品
比表面積 ml/g	861	825	279
細孔容積 ml/g	1.66	2.09	1.31
平均細孔径 Å	77	101	188
含水量 %	63.1	52.4	9.3
粒子径 μm	11.8	15.5	5.08
pH	3.29	3.39	5.08

や懸濁液を除くため、ケイソウ土を加え攪拌しながら濾過した。この濾過ビールに第4表に示す物性値を示す含水シリカゲルをビール1ℓに対し

15

20

実施例3～16及び比較例9～11

工場での主醸造を終えた若ビールを採取し、酵母

第 4 表

No.	比表面積 (ml/g)	平均粒子径 (μm)	pH	含水量 (wt.%)	SASPLによる相対的 蛋白吸着性能[注1]
実3	572	15.0	7.5	8.7	100.0
#4	714	27.6	7.3	9.4	90.0
#5	673	27.4	7.3	10.7	97.7
#6	660	27.0	7.8	12.4	101.8
#7	639	14.2	7.3	13.0	101.0
#8	620	22.0	7.3	9.0	100.7
#9	604	19.0	7.2	8.4	100.0
#10	600	14.3	7.5	9.4	102.4
#11	595	14.0	7.7	8.9	101.2
#12	580	15.1	7.5	9.1	100.0
#13	565	14.0	7.7	8.8	101.0
#14	555	14.5	7.4	8.8	98.4
#15	543	13.9	7.5	8.7	100.1
#16	530	12.7	7.4	8.3	92.0
比9	525	12.7	7.5	5.5	75.5

No.	比表面積 ( $m^2/g$ )	平均粒子径 ( $\mu m$ )	pH	含水量 (wt%)	SASPLによる相対的 蛋白吸着性能[注]
#10	309	14.2	7.5	6.1	55.6
#11	市販シリカヒドロゲル(A社品)				69.0

【注】SASPL(飽和硫酸沈澱限界)による相対的蛋白吸着性能

ビール試料50mlを攪拌下、飽和硫酸溶液を滴下し、660nmでの濁度を連続的に観察し、濁度が急に増加し始めた時点までの飽和硫酸溶液量をそのビール試料のSASPLとする。(James, S. Hough, MBAA Technical Quarterly, 13, 34, [1976] 参照)

そして、実施例3のSASPL値を標準として下式によつて相対的蛋白吸着性能を求め、実施例3のものを「100.0」として相対値で示した。

$$\frac{S-B}{C-B} \times 100$$

S: 供試シリカゲルで処理したビールのSASPL値

B: ブランク(無処理ビール)のSASPL値

10 C: 標準含水シリカゲル(実施例3)のSASPL値

以上の各表に示した結果より、本発明で特定する含水シリカゲルを用いた場合には、ビールの香味や泡立ち性を損なうことなく、特に、寒冷混濁を防止でき、また、蛋白吸着性能も良好であることが明らかである。

図面の簡単な説明

第1図はシリカヒドロゲルの脱水時における含水量と細孔容積との関係を示すグラフである。

(10)

特公平3-27483

第1図

〔含水量—細孔容積〕

